

540, 512

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 7 月 15 日 (15.07.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/058832 A1

- | | | |
|--|----------------------------------|--|
| (51) 国際特許分類: | C08F 210/00 | (72) 発明者; および |
| (21) 国際出願番号: | PCT/JP2003/016213 | (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大井 伸夫 (OI, Nobuo) [JP/JP]; 〒275-0015 千葉県 習志野市 鷺沼台 4-3-13 Chiba (JP). 津久井 仁 (TSUKUI, Hitoshi) [JP/JP]; 〒299-0241 千葉県 袖ヶ浦市 代宿 9-5-17 Chiba (JP). |
| (22) 国際出願日: | 2003 年 12 月 18 日 (18.12.2003) | |
| (25) 国際出願の言語: | 日本語 | |
| (26) 国際公開の言語: | 日本語 | |
| (30) 優先権データ:
特願 2002-376684 | 2002 年 12 月 26 日 (26.12.2002) JP | (74) 代理人: 榎本 雅之, 外 (ENOMOTO, Masayuki et al.); 〒541-8550 大阪府 大阪市 中央区北浜四丁目 5 番 33 号 住友化学知財センター株式会社内 Osaka (JP). |
| (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友化学工業株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒541-8550 大阪府 大阪市 中央区北浜四丁目 5 番 33 号 Osaka (JP). | | (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, |

[続葉有]

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING OLEFIN COPOLYMER

(54) 発明の名称: オレフィン系共重合体の製造方法

(57) Abstract: A process for producing an olefin copolymer, characterized by copolymerizing at least one olefin selected from the group consisting of ethylene and linear α -olefins, the vinyl compound (I) shown below, and the polyene (II) shown below. Vinyl compound (I): a vinyl compound represented by the structural formula $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}$, wherein the substituent R is a saturated hydrocarbon group and has a steric parameter E_s of -1.64 or smaller and a steric parameter B_1 of 1.53 or larger. Polyene (II): a compound having two or more ethylenic bonds and having at least one combination of two ethylenic bonds separated by at least three carbon atoms.

(57) 要約:

エチレンおよび直鎖状 α -オレフィンからなる群から選ばれる少なくとも 1 種のオレフィン、下記ビニル化合物 (I) 及び下記ポリエン類 (II) を共重合することを特徴とするオレフィン系共重合体の製造方法。

ビニル化合物 (I) : 構造式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}$ で表され、置換基 R が飽和炭化水素基であり、置換基 R の立体パラメータ E_s が -1.64 以下であり、かつ置換基 R の立体パラメータ B_1 が 1.53 以上であるビニル化合物、及び

ポリエン類 (II) : エチレン結合を二つ以上有する化合物であって少なくとも 3 個の炭素原子を介して結合する二つのエチレン結合の組み合わせを少なくとも一つ有する化合物

WO 2004/058832 A1



SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS,
MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特
許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッ
パ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

オレフィン系共重合体の製造方法

5 技術分野

本発明は、オレフィン系共重合体の製造方法に関するものである。

背景技術

- オレフィン系樹脂からなる成形体は、取り扱い易さ、安価、衛生性などの観点から、インストルメントパネル等の自動車部品、食品包装用トレーや食品包装用フィルム等の包装材、筆記具ケースやブックカバー等の雑貨などの分野で用いられている。近年、触媒技術の進展に伴い、従来は、オレフィンとの共重合が困難であるとされた嵩高い置換基を有するモノマーとオレフィンとの共重合が可能となった。例えば、ジメチルシリル（テトラメチルシクロペンタジエ
- 10 ニル）（3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライドを用いた重合触媒により、エチレンとビニルシクロヘキサンとの共重合が可能となり、該共重合により得られた共重合体を、種々の材料へ適用する検討が行われている（例えば、特開2000-128932号）。また、これら重合体においては用途にも関係するが、好ましい物性を付与するには一般
- 15 20 にある程度高い分子量を有することが重要である。

発明の開示

- 本発明は、嵩高い置換基を有するビニル化合物に基づく単量体単位を含有するオレフィン系共重合体であって、分子量の高い共重合体を製造する方法を提供することにある。
- 25

すなわち、本発明はエチレンおよび直鎖状 α -オレフィンからなる群から選ばれる少なくとも1種のオレフィン、下記ビニル化合物（I）及び下記ポリエン類（II）とを共重合することを特徴とするオレフィン系共重合体の製造方法にかかるものである。

ビニル化合物 (I) : 構造式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}$ で表され、置換基 R が飽和炭化水素基であり、置換基 R の立体パラメータ E_s が -1.64 以下であり、かつ置換基 R の立体パラメータ B_1 が 1.53 以上であるビニル化合物。

ポリエン類 (II) : エチレン結合を二つ以上有する化合物であって少なくとも 3 個の炭素原子を介して結合する二つのエチレン結合の組み合わせを少なくとも一つ有する化合物。

発明を実施するための形態

本発明に使用のビニル化合物 (I) は、構造式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}$ で表され、置換基 R が飽和炭化水素基であり、置換基 R の立体パラメータ E_s が -1.64 以下であり、かつ置換基 R の立体パラメータ B_1 が 1.53 以上であるビニル化合物である。ここでいう立体パラメータ E_s および B_1 は、置換基の立体的嵩高さを表すパラメータ (E_s は三次元的な広がりを、 B_1 は二次元的な広がりを表す) であり、文献 (C. Hansch and A. Leo: "Exploring QSAR Fundamentals and Applications in Chemistry and Biology" Chapter 3 (ACS Professional Reference Book, Washington, DC (1995))) に記載されている方法で求める。 E_s の値が小さいほど三次元的な広がりが大きく、 B_1 の値が大きいほど二次元的な広がりが大きいことを表す。

ビニル化合物 (I) の置換基 R の立体パラメータ E_s は -1.64 以下であり、好ましくは -1.70 以下であり、より好ましくは -1.75 以下であり、ビニル化合物 (I) の置換基 R の立体パラメータ B_1 は 1.53 以上であり、好ましくは 1.70 以上であり、より好ましくは 1.91 以上である。該立体パラメータ E_s が大きすぎると、または、該立体パラメータ B_1 が小さすぎると、得られる共重合体は、透明性や耐熱性に劣り好ましくない。また、ビニル化合物 (I) の入手容易性の観点から、ビニル化合物 (I) の置換基 R の立体パラメータ E_s は、好ましくは -3.10 以上であり、より好ましくは -2.80 以上であり、特に好ましくは -2.35 以上であり、最も好ましくは $-$

2. 10以上であり、ビニル化合物(I)の置換基Rの立体パラメータB1は、好ましくは2.90以下であり、より好ましくは2.70以下であり、特に好ましくは2.60以下である。

ビニル化合物(I)の置換基Rは、透明性や耐熱性をより高める観点から、
5 2級アルキル基、3級アルキル基またはシクロアルキル基であることが好ましい。

ビニル化合物(I)の具体例としては、ビニルシクロプロパン、ビニルシクロブタン、ビニルシクロペンタン、ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロヘプタン、ビニルシクロオクタン、ビニルノルボルナン、ビニルアダマントン、3-
10 -メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ヘキセン、3-メチル-1-ヘプテン、3-メチル-1-オクテン、3,3-ジメチル-1-ブテン、3,3-ジメチル-1-ペンテン、3,3-ジメチル-1-ヘキセン、3,3-ジメチル-1-ヘプテン、3,3-ジメチル-1-オクテン、3,4-ジメチル-1-ペンテン、3,4-ジメチル-1-ヘキセン、3,
15 ,4-ジメチル-1-ヘプテン、3,4-ジメチル-1-オクテン、3,5-ジメチル-1-ヘキセン、3,5-ジメチル-1-ヘプテン、3,5-ジメチル-1-オクテン、3,6-ジメチル-1-ヘプテン、3,6-ジメチル-1-オクテン、3,7-ジメチル-1-オクテン、3,3,4-トリメチル-1-ペンテン、3,3,4-トリメチル-1-ヘキセン、3,3,4-トリメチル-1-ヘプテン、3,3,4-トリメチル-1-オクテン、3,4,4-トリメチル-1-ペンテン、3,4,4-トリメチル-1-ヘキセン、3,4,
20 4-トリメチル-1-ヘプテン、3,4,4-トリメチル-1-オクテンなどがあげられ、これらは、2種以上用いてもよい。ビニル化合物(I)の中で、好ましくは、ビニルシクロペンタン、ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロヘ
25 プタン、ビニルシクロオクタン、ビニルノルボルナン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ヘキセン、3,3-ジメチル-1-ブテン、3,3-ジメチル-1-ペンテン、3,4-ジメチル-1-ペンテン、3,5-ジメチル-1-ヘキセン、3,3,4-トリメチル-1-ペンテン、3,4,4-トリメチル-1-ペンテンであり、より好ましくは、

ビニルシクロペンタン、ビニルシクロヘキサン、ビニルノルボルナン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3, 3-ジメチル-1-ブテン、3, 3-ジメチル-1-ペンテンである。

ビニル化合物 (I) の具体例の立体パラメータを表 1 に例示する。

5 表 1

化合物名	E s	B 1
3-メチル-1-ブテン	-1.71	1.90
3-メチル-1-ペンテン	-2.37	1.90
ビニルシクロペンタン	-1.75	1.90
ビニルシクロヘキサン	-1.81	1.91
3-エチル-1-ペンテン	-3.12	2.13
3, 3-ジメチル-1-ブテン	-2.78	2.60
3, 3-ジメチル-1-ペンテン	-3.40	2.60
3, 5, 5-トリメチル-1-ヘキセン	-3.09	1.90
3, 4-ジメチル-1-ペンテン	-3.05	1.90
3, 4, 4-トリメチル-1-ペンテン	-4.57	1.90
3-エチル-4-メチル-1-ペンテン	-4.35	1.90
3, 3, 4-トリメチル-1-ペンテン	-4.66	2.60

直鎖状 α -オレフィンとしては、炭素原子数 3 ~ 20 の直鎖状 α -オレフィンが好ましい。かかる直鎖状 α -オレフィンの具体例としては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン等が挙げられ、より好ましくはプロピレン、1-ブテン、1-ヘキセンまたは1-オクテンであり、特に好ましくはプロピレンである。

本発明においてはポリエン類 (II) を共重合することにより、得られる共重合体の分子量を高くすることができる。ポリエン類 (II) は、エチレン結合を二つ以上有する化合物であって少なくとも3個の炭素原子を介して結合する二

つのエチレン結合の組み合わせを少なくとも一つ有する化合物である。ここで、二つのエチレン結合間に介在する炭素原子の数は、脂肪族環及び／又は芳香族環を有する化合物の場合、該二つのエチレン結合間に介在する炭素原子の数の中で最も少ない数を意味する。なお、二つのエチレン結合間に介在する炭素原子の数には、該二つのエチレン結合を形成する炭素原子は含まない（該二つのエチレン結合の間に別のエチレン結合がある場合は、間にあるエチレン結合の炭素原子は含む。）。

ポリエン類（II）の具体例としては、例えば、m-ジビニルベンゼン、p-ジビニルベンゼン、1, 3, 5-トリビニルベンゼン、1, 3-ジビニルナフタレン、2, 4-ジビニルナフタレンなどの芳香族化合物；1, 6-ヘプタジエン、1, 6-オクタジエン、1, 7-オクタジエン、1, 6-ノナジエン、1, 7-ノナジエン、1, 8-ノナジエン、1, 6-デカジエン、1, 7-デカジエン、1, 8-デカジエン、1, 9-デカジエン、1, 10-ウンデカジエン、1, 11-ドデカジエン、1, 19-エイコサジエン、2-メチル-1, 6-ヘプタジエン、3-メチル-1, 6-ヘプタジエン、2-メチル-1, 7-オクタジエン、1, 6, 8-ノナトリエン、1, 3, 7-オクタトリエン、1, 3, 6-ヘプタトリエン、1, 4, 7-オクタトリエン、1, 3, 5, 7-オクタテトラエン、1, 5-シクロノナジエン、1, 6-シクロデカジエンなどの脂肪族化合物をあげることができる。なお、括弧内は2つのエチレン結合ポリエン類（II）としては、好ましくは脂肪族化合物であり、より好ましくは脂肪族ジエンである。ポリエン類（II）として最も好ましくは1, 7-オクタジエン、1, 9-デカジエン又は1, 11-ドデカジエンである。

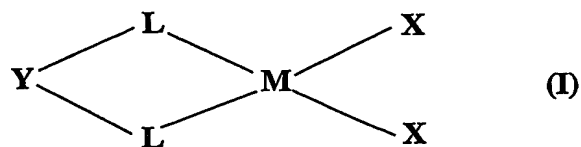
ポリエン類（II）の炭素原子数は7以上である。また、ポリエン類（II）の炭素原子数は特に限定されないが、共重合体の分子量をより高める観点から、炭素原子数が15以下であることが好ましい。

ポリエン類（II）は、耐候性、加工性を高める観点から、エチレン結合を二つ有する化合物であることが好ましい。

共重合体の製造方法では、エチレンおよび直鎖状 α -オレフィンからなる群から選ばれる少なくとも1種のオレフィン、ビニル化合物（I）及びポリエン

類 (II) とに加え、さらにこれら以外の 1 種またはそれ以上の付加重合性モノマーを共重合してもよい。該付加重合性モノマーとしては、例えばメチルビニルエーテル、エチルビニルエーテルなどのビニルエーテル；アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和カルボン酸；メチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタクリレートなどの不飽和カルボン酸エステル；アクリロニトリルなどのビニルニトリル；酢酸ビニルなどのビニルエステルなどのビニル化合物があげられる。

エチレンおよび直鎖状 α -オレフィンからなる群から選ばれる少なくとも 1 種のオレフィンと、ビニル化合物 (I) と、ポリエン類 (II) との共重合に用いられる重合触媒としては、シクロペンタジエン形アニオン骨格を有する遷移金属化合物（メタロセン系金属化合物）と、有機アルミニウム化合物および／またはホウ素化合物とを接触させて得られる重合触媒、いわゆるメタロセン系重合触媒が好ましい。該メタロセン系金属化合物としては、たとえば US 4 5 4 2 1 9 9、US 4 5 3 6 4 8 4、US 4 9 3 7 2 9 9、US 5 3 2 4 8 0 0、US 4 5 3 0 9 1 4、US 4 7 6 9 5 1 0、US 5 7 0 3 1 8 7、US 5 2 4 3 0 0 1、US 6 3 2 9 4 7 8、US 5 9 8 6 0 2 9、US 5 9 6 2 7 1 9、US 6 0 6 3 8 8 0 などに記載の化合物を引用することが出来る。メタロセン系金属化合物の中では、例えば下式 (I) で示されるシクロペンタジエン形アニオン骨格を 2 つ有する化合物であって、該 2 つのシクロペンタジエン形アニオン骨格が、炭素原子、ケイ素原子、窒素原子、酸素原子、硫黄原子もしくはリン原子からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の原子を含有する基を介して連結されている化合物が好ましい。



(Mは周期律表 4 族の遷移金属原子であり、Lはシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基であり、2 つの L は互いに同じであっても異なってもよい。Yは 2 つの L を結ぶ架橋基であり、炭素原子、ケイ素原子、窒素原子、酸素原子、硫黄原子もしくはリン原子からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の

原子を含有する基、2つのXはそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基、置換シリル基、アルコキシ基、アラルキルオキシ基、アリールオキシ基または複素環基である。)

上記式 (I) において、Mで示される遷移金属原子はチタニウム原子、ジルコニウム原子、ハフニウム原子が好ましく、より好ましくは、チタニウム原子またはジルコニウム原子である。さらに詳細にはUS 4 7 6 9 5 1 0、US 5 2 4 3 0 0 1、US 5 9 6 2 7 1 9及びUS 6 0 6 3 8 8 0に記載の触媒を引用することができる。

また、有機アルミニウム化合物及びホウ素化合物としても同様に前記米国特許の記載を引用することができ、有機アルミニウム化合物として好ましくはトリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、メチルアルモキサンなどをあげることができ、ホウ素化合物として好ましくはトリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン、トリフェニルメチルテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートなどをあげることができる。

各触媒成分の使用量としては、有機アルミニウム化合物を使用する場合、通常、有機アルミニウム化合物のアルミニウム原子とメタロセン系金属化合物の遷移金属原子とのモル比は0.1～10000であり、ホウ素化合物を使用する場合、通常、ホウ素化合物のホウ素原子とメタロセン系金属化合物の遷移金属原子とのモル比は0.01～100である。各触媒成分を溶液状態もしくは溶媒に懸濁状態で用いる場合の濃度は、重合反応器に各触媒成分を供給する装置の性能などの条件により、適宜選択されるが、一般に、メタロセン系金属化合物が、通常0.01～500 $\mu\text{mol/g}$ であり、有機アルミニウム化合物が、A1原子換算で、通常0.01～10000 $\mu\text{mol/g}$ であり、ホウ素化合物は、通常0.01～500 $\mu\text{mol/g}$ である。

本発明において、共重合は、スラリー重合法、溶液重合法、高圧イオン重合法、気相重合法等の公知の重合方法を採用することができる。

スラリー重合法や溶液重合法において使用される溶媒は、例えばブタン、ヘ

キサン、ヘプタンなどの飽和炭化水素系溶媒；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒があげられ、重合温度は通常10～120℃の範囲であり、重合圧力は通常0.1～5MPaの範囲である。高圧イオン重合法において重合圧力は通常25～500MPaの範囲であり、重合温度は通常130～350℃の範囲である。気相重合法において重合温度は通常50～100℃の範囲であり、重合圧力は通常1～5MPaの範囲である。

重合時のポリエン類（II）の使用量としては、ビニル化合物（I）1mol当たり、通常0.000001～0.5molであり、より好ましくは0.0001～0.1molであり、さらに好ましくは0.001～0.05molであり、特に好ましくは0.005～0.02molであり、最も好ましくは0.01～0.01molである。

本発明において得られる共重合体中のエチレンおよび直鎖状 α -オレフィンからなる群から選ばれる少なくとも1種のオレフィンに基づく単量体単位の含有量は、透明性、機械的強度を高める観点から、共重合体の全単量体単位量を100mol%として、好ましくは2～97mol%であり、より好ましくは4～89mol%であり、更に好ましくは6～84mol%であり、特に好ましくは9～74mol%であり、最も好ましくは14～49mol%である。

共重合体中のビニル化合物（I）に基づく単量体単位の含有量は、透明性、機械的強度を高める観点から、共重合体の全単量体単位量を100mol%として、好ましくは2～97mol%であり、より好ましくは10～95mol%であり、更に好ましくは15～93mol%である。特に好ましくは25～90mol%であり、最も好ましくは50～85mol%である。

共重合体中のポリエン類（II）に基づく単量体単位の含有量はポリエン類（II）の種類により変わるので必ずしも一概には決められないが、機械的強度を高める観点から、共重合体の全単量体単位量を100mol%として、好ましくは0.0001mol%以上であり、より好ましくは0.001mol%以上であり、更に好ましくは0.01mol%以上であり、特に好ましくは0.02mol%以上である。また、加工性をより高める観点から、共重合体の全単量体単位量を100mol%として、好ましくは10mol%以下であり、

より好ましくは5mol%以下であり、更に好ましくは1mol%以下であり、特に好ましくは0.1mol%以下である。

かかるビニル化合物(I)から誘導される繰り返し単位やポリエン類(II)から誘導される繰り返し単位の含有量は、 ^1H -NMRスペクトルや ^{13}C -N

5 MRスペクトルを用いる定法により求められる。

共重合体のガラス転移点(T_g)は、主として使用する触媒、得られる共重合体の組成によって適宜調節することができるが、剛性及び透明性を高める観点から、好ましくは 0°C 以上であり、より好ましくは 10°C 以上であり、さらに好ましくは 20°C 以上であり、最も好ましくは 30°C 以上である。なお、ガラス転移点(T_g)が高い共重合体の製造において、本発明の効果をより顕著

10 ラス転移点(T_g)が高い共重合体の製造において、本発明の効果をより顕著に得ることができる。また、共重合体のガラス転移点(T_g)は、加工性の観点から、 200°C 以下であり、より好ましくは 150°C 以下であり、さらに好ましくは 120°C 以下であり、最も好ましくは 90°C 以下である。

共重合体の重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比で表される分子量分布(M_w/M_n)は主として、使用する触媒、ポリエン(II)の量によって調節することができるが、機械的強度、透明性の観点から、好ましくは1.5~7.0であり、より好ましくは1.5~5.0であり、更に好ましくは1.5~3.0である。

15

共重合体の重量平均分子量(M_w)も、主としてポリエン(II)の量により適宜調節ができるが、機械的強度の観点から、好ましくは10,000以上であり、より好ましくは30,000以上であり、更に好ましくは50,000以上である。また、加工性の観点から、好ましくは1,000,000以下であり、より好ましくは500,000以下であり、更に好ましくは400,000以下である。

20

共重合体の極限粘度 $[\eta]$ の値も、重量平均分子量(M_w)と同様に主としてポリエン(II)の量により適宜調節ができるが、機械的強度の観点から、好ましくは 0.25 dl/g 以上であり、より好ましくは 0.3 dl/g 以上であり、更に好ましくは 0.35 dl/g 以上である。また、加工性の観点から、好ましくは 10.0 dl/g 以下であり、より好ましくは 6.0 dl/g

25

以下であり、更に好ましくは5.0dl/g以下である。

共重合体は必要に応じて、酸化防止剤、耐候剤、滑剤、抗ブロッキング剤、帯電防止剤、防曇剤、無滴剤、顔料、フィラーなどの公知の添加剤と組み合わせ用いることができる。

- 5 共重合体の成形加工方法としては特に制限はなく、円形ダイから熔融させた樹脂を押出し、筒状に膨らませたフィルムを巻き取るインフレーション成形加工や、直線状ダイから熔融させた樹脂を押出し、フィルムまたはシートを巻き取るTダイ成形加工、カレンダー成形加工、ブロー成形加工、シート成形加工、ラミネート成形加工、射出成形加工、発泡成形加工、異形押出成形加工など
- 10 をあげることができる。

- 共重合体は機械的強度に優れ、剛性、透明性も良好で、また、良好な加工性、制振性、接着性を有し、複屈折率も低いことから、自動車部品や電気・電子部品などの工業材料、レンズ、プリズム、光ファイバー、記録媒体などの光学材料、食品包装用トレーや食品包装用フィルムなどの包装材料などに好適に用
- 15 いられる。

実施例

以下、実施例および比較例により本発明を説明する。

実施例中における物性測定は、下記の方法により行った。

- 20 (1) 極限粘度 $[\eta]$ はウペローデ型粘度計を用い、テトラリンを溶媒として135℃で測定した。

(2) 共重合体の融解ピーク温度およびガラス転移点は、示差走査熱量測定装置(セイコー電子工業社製 SSC-5200)を用いて、以下の条件で測定した。

- 25 状態調整：20℃から200℃まで20℃/分で昇温後、200℃で10分間保持し、次に、200℃から-50℃まで20℃/分で降温後、-50℃で10分間保持した。

融解ピーク温度およびガラス転移点測定：状態調整後、直ちに-50℃から400℃まで20℃/分で昇温した。

実施例 1

アルゴンで置換した 300 ml のガラスリアクター中に、室温にて脱水トルエン 8 ml、ビニルシクロヘキサン 34 ml、p-ジビニルベンゼン（新日鐵化学製）0.7 g をトルエン 2.5 ml に溶解したものを仕込み、次にガラスリアクターを 50℃ に昇温し、エチレンをガラスリアクター中に 0.1 MPa 仕込んだ。続いて、メチルアルモキサンのトルエン溶液〔東ソー・アクゾ（株）製 MMAO、Al 原子換算濃度 6 wt %〕2.9 ml を仕込み、イソプロピリデンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド 1.1 mg を脱水トルエン 2.2 ml に溶解したものをガラスリアクター中に投入することにより重合を開始した。反応液を 30 分攪拌した後、反応液をエタノール 600 ml 中に投じ、沈殿した白色固体を口取した。該固体をエタノールで洗浄後、減圧乾燥した結果、エチレン-ビニルシクロヘキサン-p-ジビニルベンゼン共重合体を 7.5 g 得た。該共重合体の $[\eta]$ は 0.74 dl/g、ガラス転移点は 93℃ であった。

実施例 2

実施例 1 における、脱水トルエン 11 ml を 12 ml に、p-ジビニルベンゼン（新日鐵化学（株）製）0.7 g をトルエン 2.5 ml に溶解したものを 1,9-デカジエン（東京化成（株）製）0.18 ml に、イソプロピリデンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド 1.1 mg を脱水トルエン 2.2 ml に溶解したものをイソプロピリデンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド 0.4 mg を脱水トルエン 0.9 ml に溶解したものに变えた以外は実施例 1 と同様に操作し、エチレン-ビニルシクロヘキサン-1,9-デカジエン共重合体を 3.2 g 得た。該共重合体の $[\eta]$ は 0.68 dl/g、ガラス転移点は 98℃ であった。

実施例 3

実施例 2 における 1,9-デカジエン（東京化成（株）製）0.18 ml を 0.27 ml に变えた以外は実施例 2 と同様に操作し、エチレン-ビニルシクロヘキサン-1,9-デカジエン共重合体を 19.5 g 得た。該共重合体はト

ルエンや α -ジクロロペンゼンに不溶であり、該共重合体のガラス転移点は87℃であった。

比較例 1

- 5 実施例 1 における、脱水トルエン 8 ml を 11 ml に変え、 p -ジビニルペンゼンを仕込まない以外は実施例 1 と同様に操作し、エチレン-ビニルシクロヘキサン共重合体を 12.6 g 得た。該共重合体の $[\eta]$ は 0.53 dl/g であり、ガラス転移点は 94℃であった。

産業上の利用可能性

- 10 本発明によれば、嵩高い置換基を有するビニル化合物に基づく単量体単位を含有するオレフィン系共重合体の製造において、特定のポリエンを加えることにより分子量の高い共重合体を与えるオレフィン系共重合体の製造法を提供することができる。

請 求 の 範 囲

1. エチレンおよび直鎖状 α -オレフィンからなる群から選ばれる少なくとも1種のオレフィン、下記ビニル化合物（I）及び下記ポリエン類（II）とを共
5 重合することを特徴とするオレフィン系共重合体の製造方法。

ビニル化合物（I）：構造式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}$ で表され、置換基Rが飽和炭化水素基であり、置換基Rの立体パラメータ E_s が -1.64 以下であり、かつ置換基Rの立体パラメータ B_1 が 1.53 以上であるビニル化合物、及び

- 10 ポリエン類（II）：エチレン結合を二つ以上有する化合物であって少なくとも3個の炭素原子を介して結合する二つのエチレン結合の組み合わせを少なくとも一つ有する化合物

2. ビニル化合物（I）の置換基Rが、2級アルキル基、3級アルキル基またはシクロアルキル基である請求の範囲第1項に記載の方法。

- 15 3. ビニル化合物（I）がビニルシクロヘキサンである請求の範囲第1項または2項に記載の方法。

4. ポリエン類（II）が脂肪族化合物である請求の範囲第1～3項のいずれかに記載の方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16213

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08F210/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08F210/00-210/18, C08F10/00-10/14, C08F4/64-4/69

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-128926 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 09 May, 2000 (09.05.00), Full description & DE 19951277 A1 & JP 2000-128932 A & JP 2000-128925 A & US 6288193 B1	1-4
Y	JP 2002-338617 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 27 November, 2002 (27.11.02), Full description & CN 1386765 A & DE 10222683 A	1-4
Y	JP 5-202137 A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 10 August, 1993 (10.08.93), Full description (Family: none)	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
14 January, 2004 (14.01.04)

Date of mailing of the international search report
27 January, 2004 (27.01.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16213

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 6-172450 A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 21 June, 1994 (21.06.94), Full description (Family: none)	1-4
A	WO 99/16824 A1 (CRYOVAC, INC.), 08 April, 1999 (08.04.99), Full description & CA 2305378 A & US 5981676 A1 & BR 9812600 A & EP 1023386 A1 & US 6143197 A1 & NZ 503554 A & JP 2001-522895 A & AU 751537 B	1-4
A	WO 99/16799 A1 (CRYOVAC, INC.), 08 April, 1999 (08.04.99), Full description & CA 2305362 A & BR 9812705 A & EP 1023344 A1 & US 6313241 B1 & NZ 503572 A & JP 2001-522894 A & AU 749455 B	1-4
A	JP 2000-128932 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 09 May, 2000 (09.05.00), Full description (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08F210/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08F210/00-210/18, C08F10/00-10/14, C08F4/64-4/69

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2000-128926 A (住友化学工業株式会社) 2000. 05. 09, 全明細書 & DE 19951277 A1 & JP 2000-128932 A & JP 2000-128925 A & US 6288193 B1	1-4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14. 01. 2004

国際調査報告の発送日

27. 1. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

三谷 祥子

4 J 9362

電話番号 03-3581-1101 内線 3494

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2002-338617 A (住友化学工業株式会社)2002. 11. 27, 全明細書 & CN 1386765 A & DE 10222683 A	1-4
Y	JP 5-202137 A(三井石油化学工業株式会社)1993. 08. 10 , 全明細書 (ファミリーなし)	1-4
Y	JP 6-172450 A(三井石油化学工業株式会社)1994. 06. 21 , 全明細書 (ファミリーなし)	1-4
A	WO 99/16824 A1(CRYOVAC, INC.) 1999. 04. 08 , 全明細書 & CA 2305378 A & US 5981676 A1 & BR 9812600 A & EP 1023386 A1 & US 6143197 A1 & NZ 503554 A & JP 2001-522895 A & AU 751537 B	1-4
A	WO 99/16799 A1(CRYOVAC, INC.) 1999. 04. 08 , 全明細書 & CA 2305362 A & BR 9812705 A & EP 1023344 A1 & US 6313241 B1 & NZ 503572 A & JP 2001-522894 A & AU 749455 B	1-4
A	JP 2000-128932 A (住友化学工業株式会社)2000. 05. 09, 全明細書 (ファミリーなし)	1-4